

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ
И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВОВ
 $\text{Ba}_2\text{GaB}'\text{O}_5$ ($\text{B}' = \text{Sc}, \text{Y}$) и $\text{Ba}_2\text{ScB}''\text{O}_5$ ($\text{B}'' = \text{In}, \text{Sc}$)
*Шайхлисламова А.Р., Гаренских Е.Е., Салихова Ю.В.,
Тарасова Н.А., Кочетова Н.А.*

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Среди перовскитоподобных соединений известны кислород-дефицитные соединения с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5[\text{V}_\text{o}]$, где вакансии кислорода упорядочены (структура браунмиллерита). Наличие кислородных вакансий предполагает возможность интеркаляции воды из газовой фазы и возникновение протонной проводимости. Однако известно, что эффекты упорядочения в кислородной подрешетке приводят к снижению как кислородно-ионной, так протонной проводимости. Можно предполагать, что введение разноразмерных катионов в В-подрешетку приведет к статистическому распределению кислородных вакансий и, как следствие, к увеличению проводимости.

Был проведен твердофазный синтез соединений состава $\text{Ba}_2\text{HoGaO}_5$, Ba_2YGaO_5 , $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$ и $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$. Методом рентгенофазового анализа установлена принадлежность к структуре производной от перовскита.

Термогравиметрические исследования во влажной атмосфере показали, что при температурах порядка 400°C происходит увеличение веса, обусловленное внедрением воды в структуру. Установлено, что количество интеркалируемой воды достигает 1 моль воды на формульную единицу, что является максимальным значением теоретически возможного, рассчитанного исходя из кислородного дефицита.

Методом электрохимического импеданса была изучена электропроводность как функция температуры в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды. Электрические измерения во влажной атмосфере показали, что при температурах порядка 400°C для всех составов кроме $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ происходит увеличение электропроводности и изменение энергий активации по сравнению с сухой атмосферой. Данный эффект можно объяснить присутствием воды в структуре, поскольку в этом температурном интервале происходит увеличение веса в термогравиметрических измерениях. Данные электрических измерений для состава $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ согласуются с термогравиметрическими данными, в образец внедрялось только 0.15 моль воды на формульную единицу.

При исследовании зависимости электропроводности состава $\text{Ba}_2\text{HoGaO}_5$ в атмосферах с различным парциальным давлением паров воды от температуры в области высоких температур был обнаружен фазовый переход, сопровождавшийся резким увеличением проводимости.

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{12-\delta}$

Догодаева Е.Н., Кочетова Н.А., Анимича И.Е.

Уральский государственный университет

Соединения структурного класса криолитов состава $\text{Me}_4\text{Me}_2\text{M}_2\text{O}_{11}$, где Me - щелочноземельный металл, а М - Та или Nb, обладают структурными вакансиями кислорода, что позволяет их рассматривать как кислородно-ионные и протонные проводники.

Весьма перспективным можно считать замещения типа $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Tr}_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_{11}$ (Tr-3d-элемент). Такие системы как структурные аналоги криолитов должны проявлять способность интеркалировать воду, и, следовательно, проявлять протонную проводимость, а присутствие элемента с переменной степенью окисления обеспечит появление электронной проводимости. Такие фазы перспективны как электродные материалы, обратимые по электронам и протонам, в комбинации с высокотемпературным протонным электролитом.

Исследуемая фаза состава $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{12-\delta}$ была получена растворным методом. Максимальная температура отжига составила 1300°C.

Однофазность образца была подтверждена рентгенографически.

Общая проводимость измерялась 4-х контактным методом. Полученный образец $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{12-\delta}$ характеризовался высокими значениями общей проводимости ($\log \sigma \approx -1$ ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)) с энергией активации 0.54 эВ.

Изучена зависимость проводимости от $p\text{O}_2$ ($T=600-1000^\circ\text{C}$; $p\text{O}_2 = 10^{-20}$ - 1 атм). В области низких ($<10^{-10}$ атм) и высоких ($>10^{-5}$ атм) значений парциальных давлений кислорода общая проводимость уменьшается и увеличивается, соответственно, с ростом парциального давления кислорода, что может свидетельствовать о доминировании электронных носителей (n- и p-типа). В области средних значений значение $\sigma_{\text{общ}}$ не зависит от $p\text{O}_2$.

Предварительные ТГ исследования, выполненные в сухой и влажной атмосферах, показали, что образец $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{12-\delta}$ обратимо теряет при нагревании $\approx 0.1\%$ массы. Можно предполагать, что обратимое изменение массы при относительно низкой температуре связано с интеркаляцией воды. Высокая доля электронной проводимости p-типа не позволяет регистрировать заметные изменения массы при внедрении воды вследствие известного процесса, связанного с одновременным удалением кислорода

